

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP356166386A
DOCUMENT-
IDENTIFIER: JP 56166386 A
TITLE: REGENERATION METHOD FOR ELECTRODE COATED WITH
LEAD DIOXIDE
PUBN-DATE: December 21, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANAI, HIDEO	
SHINAGAWA, AKIHIRO	
YAMAZAKI, TAKAHIRO	
ITAI, REIICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN CARLIT CO LTD:THE N/A	

APPL-NO: JP55067870
APPL-DATE: May 23, 1980

INT-CL (IPC): C25B011/16

US-CL-CURRENT: 204/FOR.932

ABSTRACT:

PURPOSE: To dissolve away residual lead dioxide effectively without damaging the base metal by dipping an electrode for electrolysis made by coating lead dioxide on the base metal into mixed solutions of acetic acid, hydrogen peroxide, and hydrosilicofluoric acid in regenerating said electrode.

CONSTITUTION: Lead dioxide is coated on the surface of a metallic substrate such as Ti which is highly conductive and corrosion resistant, and this is used for a long period of time as the anode for electrolysis of an acidic aqueous soln., etc. When the lead dioxide layer is consumed and/or dislodged, the electrode is regenerated. At this time, this electrode is immersed in an aqueous soln. consisting of 10~35wt% acetic acid, 5~20wt% hydrogen peroxide, and 1~20wt% hydrosilicofluoric acid or its salts such as K salt or Na salt. The lead dioxide remaining on the base metal is dissolved away completely in a short time without damaging the Ti used as the base metal, whereby the surface of the substrate is cleaned. A lead dioxide layer is newly formed on this surface, whereby the lead dioxide anode is regenerated.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭56—166386

⑤ Int. Cl.³
C 25 B 11/16

識別記号

庁内整理番号
6761—4K

④ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑤ 二酸化鉛被覆電極の再生法

⑦ 発明者 山崎孝広
渋川市辰巳町1719

⑧ 特 願 昭55—67870

⑦ 発明者 板井玲一

⑧ 出 願 昭55(1980)5月23日

前橋市六供町11

⑦ 発明者 金井英夫
前橋市紅雲町2—10—6

⑦ 出 願 人 日本カーリット株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目2
番1号

⑦ 発明者 品川昭弘
前橋市箱田町37の2

明 細 書

1. 発明の名称

二酸化鉛被覆電極の再生法

2. 特許請求の範囲

チタンなどの電導性、耐食性金属を基体とする二酸化鉛被覆電極を再生する際に、該電極を10～35重量%の酢酸と5～20重量%の過酸化水素と1～20重量%のケイフッ化水素酸またはその塩とから成る水溶液中に浸漬して、残存する二酸化鉛を溶解させて基体から除去したのち、再び基体上に二酸化鉛被覆を施すことを特徴とする二酸化鉛被覆電極の再生法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水溶液電解用の陽極として有用な二酸化鉛被覆電極の、再生時における残存二酸化鉛の除去方法およびその再生法に関するものである。

二酸化鉛電極は白金につぐ高電位過電圧をもち、特異な電極触媒性を有する比較的安価な電極材料であるため広く用いられるが、寸法安定性あるい

は機械的強度の面から、従来の純二酸化鉛電極に代わりチタンなどの電導性、耐食性金属あるいは黒鉛などを基体として、その上に二酸化鉛を被覆した電極が工業電解用として使用されるようになってきた。二酸化鉛被覆電極は硫酸塩の酸性溶液中などで優れた耐久性を有するが、長期間の使用により二酸化鉛被覆層の消耗、脱落、基体金属の腐蝕などによる劣化により槽電圧上昇の徴候が現われ、ついには基体金属を損傷することもあり、きわめて不利な状況となる。したがって、槽電圧の異常上昇の徴候が確認された時には速やかに使用を止め、適宜に再生して有効に使用することが必要である。また、二酸化鉛被覆電極は、主に硝酸鉛溶液中で基体を陽極にして陽極電着により製造するが、電着条件の変動によつては、ピンホール、クラックが生成し、不良な被覆が得られる場合も多々ある。このような場合、二酸化鉛被覆を基体から除去し、再生することが望ましい。

電極を再生する際には、残存二酸化鉛を完全に除去し、基体表面を再被覆するのに好適な状態に

することが必要であり、もし二酸化鉛が基体上に若干残存した状態で再生すると、新しく被覆した二酸化鉛の耐久性、密着性が低下し、電極寿命が著しく短縮される。また、電極表面の平滑性も低下し寸法安定性が悪くなる。したがって、再生時には残存二酸化鉛を完全に基体表面から除去する必要がある。

残存二酸化鉛被覆を基体より除去する方法としては、被覆面を破壊したり、サンドブラスト処理して除去する機械的方法と、塩酸、酢酸などの酸に浸漬して溶解させて除去する化学的方法とが考えられるが、前者は基体の損傷を伴う欠点があり、とくに二酸化鉛被覆層中に鉛網などの芯材を介在させた電極の場合には、芯材を著しく損傷し再使用が不可能である。したがって、機械的に除去する方法は労力もかかりあまり好ましくない。また、酸溶液で二酸化鉛を溶解させて除去する化学的方法は操作が簡単であるが、溶解所要時間がきわめて長くその効果も不十分で、基体の侵食など問題が多い。

はその塩とから成る水溶液中に浸漬し、残存二酸化鉛被覆を完全に溶解して基体上から除去し、水洗後、通常の表面処理、陽極電着により基体上に二酸化鉛を被覆し、電極を再生する。

つぎに、残存二酸化鉛被覆の溶解工程について詳しく説明する。二酸化鉛を溶解させる酢酸、過酸化水素およびケイフツ化水素酸、またはその塩とから成る水溶液は、各成分が溶解に好適な濃度になるように調整される。この溶液に再生を要する電極を浸漬すると、適度に気体を発生しながら二酸化鉛は溶解する。溶解に温度調節の必要はなく室温でよく、所要時間は10～60分で十分であり、操作はきわめて簡単である。溶液中の酢酸濃度は10～35重量%が好ましく、過酸化水素およびケイフツ化水素酸塩の濃度は夫々10～35重量%、2～20重量%が好適である。酢酸濃度が低すぎると溶解速度が遅くなり、高すぎると酢酸の有効使用率が低下し好ましくない。過酸化水素の濃度が低すぎると二酸化鉛の溶解速度が遅くなり、また高すぎると溶解速度が極端に早く

本発明者らは、これらの点を鑑み、基体金属の損傷がなく、かつ操作が容易で短時間で残存二酸化鉛被覆を基体より除去する方法について鋭意研究を重ねた結果、再生を要する電極を酢酸、過酸化水素、ケイフツ化水素酸、またはその塩とから成る水溶液中に浸漬することにより、きわめて効果的に二酸化鉛を溶解し、基体上より完全に除去することに成功し、その目的を達したものである。

本発明の二酸化鉛被覆電極の再生方法は、チタンなどの電導性、耐食性金属を基体とする二酸化鉛被覆電極を再生する際に、該電極を10～35重量%の酢酸と5～20重量%の過酸化水素と1～20重量%のケイフツ化水素酸またはその塩とから成る水溶液中に浸漬し、二酸化鉛を溶解させて、基体から除去したのち、再び基体上に二酸化鉛被覆を施すことから成っている。

本発明の二酸化鉛被覆電極の再生手順の概要を説明する。すでに電解使用中に槽電圧が定常推移値よりも異常上昇した電極を電解槽より取り出し、酢酸、過酸化水素およびケイフツ化水素酸、また

なり、発熱して過酸化水素の無効分解を伴うガス発生が激化して、安全上、操作上好ましくない。ケイフツ化水素酸またはその塩の濃度が低すぎる場合には同様に溶解速度が遅く、高すぎると沈殿が生成し好ましくない。ケイフツ化水素酸塩としては酸性領域で可溶性の塩類、たとえばカリウム、ナトリウム、アンモニウム塩などを使用してもよい。本溶液は適度の溶解速度で二酸化鉛を溶解するが、チタンの如き基体金属を損傷することはない。酢酸、過酸化水素およびケイフツ化水素酸、またはその塩とから成る水溶液の二酸化鉛溶解機構は明らかではないが、二酸化鉛を過酸化水素で還元して一酸化鉛に変え、これを酢酸およびケイフツ化水素酸により易溶性の酢酸鉛およびケイフツ化鉛を生成して溶解するものと思われる。

残存二酸化鉛被覆の溶解を終了した再生用電極は水洗後、脱脂、フッ化水素酸等による表面洗浄を行つたのち、陽極電着により二酸化鉛を再び被覆する。陽極電着は、たとえばつぎのようにしてなされる。再生処理を施す基体を陽極、ステンレ

ス鋼板を陰極として、硝酸鉛と硝酸銅とから成る混合溶液中で1～5 A/dm²の電流密度で電解を行い、基体上に二酸化鉛を電着させる。電着液の鉛および銅イオン濃度は100～210 g/l, 4～20 g/lに調整され、pH 3.5～4.5, 槽温度60～80℃に保たれる。このような条件で10～20時間電着し、所望の二酸化鉛被覆電極を再生する。この再生電極は過電圧、耐久性などの性能および表面の平坦度、寸法安定性も新品電極に較べ何ら劣るものではない。

本発明の二酸化鉛被覆電極の再生法によれば、基体金属の損傷もなく、簡単な操作で短時間に残存二酸化鉛被覆を溶解することができ、基体上から完全に二酸化鉛を除去することができる。この結果、再生した電極は耐久性、過電圧等の電極特性および電極表面の平坦度、均一性においても新品電極と同等のものが得られるようになった。

つぎに本発明の態様を実施例で示すが、その主旨はこれらの例により何ら制約されるものではない。

実施例 2

二酸化鉛被覆タンタル基体からなる再生用電極板に残存する二酸化鉛をつぎに示す条件で溶解し、基体より除去した。過酸化水素1部(容量部)、酢酸1部(容量部)、ケイフッ化カリウム0.26部(重量部)、水2.9部(容量部)を混合し、二酸化鉛溶解用溶液を調製した。この結果、過酸化水素の濃度は、7重量%, 酢酸濃度20重量%, ケイフッ化カリウム5重量%となつた。この水溶液中に再生用電極を40分間浸漬したところ、二酸化鉛は完全に溶解し、基体から除去された。水洗後、基体表面を観察したところ、殆ど損傷はなく新品と同様の表面となつた。本再生用電極は実施例1と同様の操作で新しく二酸化鉛が被覆された。

実施例 3

実施例1で再生した電極の電極性能を知るため、同よう高濃度の電解液を用いた試験として使用した結果、第1表に示す如く、外観、槽電圧特性とも新品と変わらないものであつた。このことから電

実施例 1

長期間使用し槽電圧の異常上昇がみられた二酸化鉛被覆チタン電極を電解槽より取り出し、つぎのようにして再生した。工業用酢酸1部(容量部)、工業用35%過酸化水素1部(容量部)、ケイフッ化水素酸0.8部(容量部)、水0.5部(容量部)を混合して、酢酸30.6重量%, 過酸化水素10.6重量%, ケイフッ化水素酸10.0重量%からなる混合水溶液を調製した。この水溶液中に再生する電極を常温で25分間浸漬したところ残存二酸化鉛は完全に溶解し、基体上から除去された。溶解中電極を取り出し、重量測定を行い二酸化鉛除去率を求めたところ第1図の如くであつた。本溶解工程において、気体(O₂ガス)の発生がみられたが、二酸化鉛溶解速度が適度であるため、ガス発生に伴う問題は何ら生じなかつた。基体より二酸化鉛を除去したのち水洗後、熱アルカリ水溶液中で脱脂し、フッ化水素酸水溶液中で表面洗浄したのち、陽極電着して二酸化鉛を被覆し、再生処理を終了した。

極寿命についてもかなり長期間使用可能なことがうかがえた。なお、二酸化鉛が残存したまま再生した電極についても同様の検討を行つたが、第1表にみられるように電極表面は凹凸が生じ、電極間距離を広くする必要が生じ、また耐久性も不十分であつた。

第 1 表

電 極	被覆表面の外観	※1 平均槽電圧	電極寿命 (日)
実施例1で再生した電極	均一	5.00	>195
PbO ₂ が残存したまま再生した電極	※2 凹凸あり	5.65	約100
新 品 電 極	均一	5.00	>195

※1 3カ月間の平均槽電圧

※2 凹凸があるため極間距離を5mm広くした。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、再生用電極浸漬時間と残存二酸化鉛除去率との関係をあらわす図である。

特許出願人 日本カーリット株式会社

第1図

